

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-188948

出 願 人

Applicant (s):

昭和電工株式会社

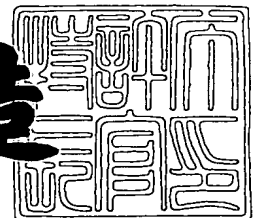


RECEIVED
JUL 1 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3061054

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120156

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区 4 8 6 5 - 7 サンヴェール戸塚
 4 0 6 号

 【氏名】 西村 邦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 - 1 昭和電工株式会社
 生産技術センター内

 【氏名】 村上 繁

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100094237

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 矢口 平

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成11年特許願第223565号

 【出願日】 平成11年 8月 6日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1



特 2 0 0 0 - 1 8 8 9 4 8

【包括委任状番号】 9702281

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】黒鉛炭素粉末、その製造方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭素材料を予め粉碎し炭素粉末としたものを炭素製の容器に充填し、該容器に電流を流して該容器の抵抗発熱により該炭素粉末を加熱昇温し黒鉛化することを特徴とする黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 2】前記容器が複数個積重ねられた状態で、容器の積重ねた一方端から反対端へと電流を流し、積重ねた容器の接触面の抵抗を主たる抵抗発熱源とする請求項 1 記載の黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 3】前記容器が長さ方向に対し垂直方向に切断分割されており、分割された各容器部分は組み立てられて一つの容器形状を構成する請求項 1 記載の黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 4】加熱時に前記容器及び被加熱粉末を不活性ガス雰囲気下におくことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 5】前記容器に、ガス置換可能な開口部を有し、この開口部からガス置換を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 6】炭素粉末を 2 5 0 0 ～ 3 3 0 0 ℃に加熱処理することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の黒鉛炭素粉末の製造方法。

【請求項 7】加熱室内に炭素粉末を充填した炭素容器の送入部と、通電加熱用ターミナル電極を備えた加熱部と加熱後の炭素容器の取出し部を備え、前記炭素容器を加熱室内の送入部、加熱部、取出し部の順に走行させ、加熱部において通電加熱することからなる黒鉛炭素粉末の製造装置。

【請求項 8】請求項 6 記載の方法により製造した結晶層面間隔 $C_0 = 6.730$ 以下の黒鉛粉末。

【請求項 9】請求項 7 記載の黒鉛炭素粉末を使用したりチウムイオン二次電池用電極部材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂の導電性、熱伝導性等の物性改良のために複合材として添加されるフィラー材としての炭素、あるいは最近のL i イオン電池をはじめとする各種電池に使用される炭素材料を製造する際の熱処理装置ならびに熱処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、小型の携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコン等のポータブル電子機器の発展が著しく、それにつれ高性能、小型の2次電池の需要が盛んになっている。特に、L i イオン2次電池は、エネルギー密度が高く、長寿命であることから、各種携帯用電子機器の電源として最適であり、近年急激な伸びを示しており、今後も増加が期待されている。

L i イオン2次電池の負極には、黒鉛材料が使用されており、電池の需要増加に伴い黒鉛粉末の需要が急増している。

【0 0 0 3】

この電池材料や複合材用フィラーとして、易黒鉛化性の炭素材料が注目されており、種々研究されてきた。

例えば、この電池としての容量特性を上げるためには、黒鉛の結晶性を向上する必要がある、そのためにはまず、2 5 0 0 ℃以上での熱処理での黒鉛化が必須である。

【0 0 0 4】

通常、粉末状の黒鉛微粉を大量に造る方法としては、

1) 易黒鉛化性材料を、高温処理して黒鉛化した材料を、粉碎して粉末とする方法。

2) 易黒鉛化性材料を、予め粉碎した後、高温熱処理する方法。

の2通りが考えられる。

1) の方法は、各種のコークスを始めとする易黒鉛化性炭素材料を、電気を流した炭素詰粉中で詰粉の抵抗発熱により加熱処理する、いわゆるアチソン炉による黒鉛化、あるいは黒鉛ヒーターによる加熱炉等で黒鉛化する。その後、得られ

た黒鉛を粉砕して、黒鉛粉末を得る方法であり、現状は、この方法が主流となっている。しかしこの方法の欠点は、黒鉛化が進んだ炭素は、潤滑剤に使用されている如く、滑り易く、更に粉砕時に、鱗片状になりやすく、例えば電極板にしたときに表面に鱗片が配列し、表面が鏡面化し、電解液の浸透性が悪くなり、電池性能を低下させる原因になる。従って、1)の方法の黒鉛化後に粉砕する方法では、電池や各種複合材に適した良好な特性を満足する材料が得られない。

【 0 0 0 5 】

2)の方法は、熱処理すべき原料のコークス等の易黒鉛化性炭素材料を予め、最適な粒度に粉砕しておいて、炭素製のるつぼ等に封入した後、黒鉛化のための炉に入れ、粉末状で黒鉛化する方法である。

この方法は、コークスが黒鉛に比較して粉砕が容易であり、なおかつ黒鉛品に比べ粉砕時に、鱗片状になり難いので、好ましい。

従って2)の方法が、Liイオン2次電池用負極材の炭素粉末として好適であるが、その熱処理に関しては、以下のような問題があった。

【 0 0 0 6 】

熱処理の炭素材が粉体であるため、材料をるつぼ等の耐熱容器に詰めて熱処理する必要がある。このるつぼ等容器に入った材料を熱処理する装置、方法としては、種々考えられている。

例えば、前述したようなアチソン炉形式の詰粉コークス等の中にあるつぼを埋め込み、この詰粉コークスに電流を流し、その発熱によりるつぼ内の炭素材を加熱、黒鉛化する方法がある。この方法の問題は、バッチ式であるため、炉の昇温、均熱、冷却のサイクル時間が長く、かつ詰粉の炉詰め作業、熱処理終了後の炉出し作業に手間がかかることで、生産性が著しく悪く、量産向きでない。

【 0 0 0 7 】

更に、詰粉自体からの硫黄、金属等の発生ガスが被加熱物に混入し汚染する可能性が大きく、このようなガスの混入は、炭素粒子の特性を悪化させ、電池特性を低下させる原因となる。

また、詰粉の詰め具合等により、炉内の位置による温度分布がかなり変化するので、各るつぼのセット位置を極力、温度均一になるよう配置する必要がある、

○
管理が難しい難点がある。また、これを補足するため比較的長時間かけて均熱化する必要があり、その結果炭素粉同士の固着が起こりやすく、再粉碎を要することもある。

【 0 0 0 8 】

一方、ヒーターを使用した抵抗炉あるいは高周波誘導炉等がある。これらは管状の発熱帯を設け、管内径に合ったるつぼを連続して一方向から通し加熱できるようになったものである。これらは、炉からの発生ガスは無く、また連続して材料を熱処理することが可能である。

しかし、例えば、黒鉛等をヒーターとし、黒鉛管等の管体を加熱する方式では、管体からの伝熱及び輻射でるつぼ及びその中の粉体を加熱するため、被加熱物の温度を 3 0 0 0℃ 近くまで上げるには、ヒーター自体を 3 0 0 0℃ よりかなり高い温度に上げる必要がある。しかしながら、3 0 0 0℃ 以上になるとヒーターの消耗が激しく、ヒーターの寿命も短い。また、処理量を上げるためには、るつぼ自体を大きくする必要があり、それにもなって管体を大きくせねばならず、またヒーター本数を増す等で設備コストが高むこととなる。従って工業的には難しい。

【 0 0 0 9 】

高周波を用い、誘導電流により加熱を行う方式もある。この方法も黒鉛管内にるつぼ等の容器に入れた材料を連続に送れる点では、効率が良い。しかし、材料が粉体であるため、被加熱物自体の誘導加熱を利用するには、抵抗が大きく、るつぼあるいは、管体自身の誘導発熱に頼らざるを得ない。

従って、管体からの放熱加熱が主となるため、3 0 0 0℃ 以上の加熱には、管体の消耗、劣化が激しく、また管体は高価である。また、誘導コイル、高周波発振器等装置が大掛かりになり、処理量を増やすためには、膨大な装置となり、装置費用、保守管理も大変である。

【 0 0 1 0 】

なお、粉末を入れたるつぼ等を使用した熱処理の問題は、いずれの装置においても、嵩密度が小さく、充填率が低いので、粉末自体の導電、伝熱が悪いため、るつぼ自体を大きくできない点が共通の問題であり、このことから大型化ができ

なかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、易黒鉛化性材料をあらかじめ粉体あるいは粒体にしたものを高温、例えば2500℃以上で黒鉛化するにあたって、

- 1) 短時間に効率よく多量に安価に黒鉛化する方法、装置。
 - 2) 短時間の熱処理で極力焼結を防止する。
 - 3) 黒鉛化時に不純物ガスの混入がなく電池用使用特性に影響の無いようにする。
 - 4) 装置の部品交換、等ランニング費用があまりかからない。
- などを解決課題とした。

【0012】

【課題を解決するための手段】

これらの問題を解決するために種々検討を重ねた結果、容器自体に通電し発熱させることにより良好な黒鉛粉末を得ることが出来た。

即ち、本発明は基本的には以下の発明からなる。

- 1) 炭素製の容器に炭素粉末を充填し、容器自体に電流を流して加熱昇温することを特徴とする炭素粉末の加熱方法であり、これを
 - 2) 加熱室内に炭素粉末を充填した炭素容器の送入口と、通電加熱用ターミナル電極を備えた加熱部と加熱後の炭素容器の取出し部を備え、前記炭素容器を加熱室内の送入口、加熱部、取出し部の順に移動させ、加熱部において通電加熱することからなる炭素粉末の加熱装置、
- として装置化したものである。

この方法を使用することにより、結晶のC軸方向の層間距離(C_0)が6.730以下の黒鉛化された炭素粉末が得られる。

さらに、この粉末を材料として例えばポリビニリデンフルオライド粉末を数%添加しN-メチルピロリドン(NMP)等にて混練、銅メッシュ上に圧着、乾燥させリチウムイオン2次電池用の負極電極とすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

さらに詳細に本発明について説明すれば、

るつぼに相当する容器を発熱体とすることが本発明のポイントである。発熱体として用いる容器は、長さ方向に垂直な方向に少なくとも1ヶ所以上切断分割されており、分割された各容器部分が組み立てられて容器形状をなしているために、通電加熱時に、各容器部分間の接触抵抗が主たる抵抗発熱部となっている。このため、急速発熱、急速冷却が可能であり、生産性が高い。

また、切断されていない数個のるつぼを並べて、はさんで通電することによって切断された構造のものと同等の効果をだすこともできる。

【0014】

容器は、発熱体であるため導電性のある抵抗体で、不純物の発生の少なく、また3000℃以上の耐熱性のあること等が必要であり、この意味で炭素製、好ましくは黒鉛製が適している。

図1に容器の概念図を示す。容器断面は、丸でも角でも良いが、内部の加熱を均一にするためには、丸のほうが好ましい。容器へ粉末を挿入後、一端にねじ込み等で密着する蓋9となるようなものを付け、両端から通電する。

図中の開口部10は、後述するように、通電加熱を行う前に、不活性ガスによる置換を行うことが好ましいため、これを容易にするための通気孔である。

図中14の各容器部分の接触部は、クリアランスの大きなバカねじ等にしておく方法、あるいは接触部にカーボン製のリング状物等を嵌めこむ方法などにより通電加熱に必要な十分な接触抵抗を確保できる。

また、切断された1個1個の部分を単独のるつぼとして積み上げ、同等の効果を発揮させることもできる。

【0015】

実用面から考えると、容器の大きさは、大きいほど1回の処理量は多くなり、生産しやすくなる。しかし、伝熱の悪い粉末部分の厚さが厚くなるため、伝熱に時間がかかる。あるいは加熱装置自体等が大きくなり、設備投資額が大きくなる。そのため、容器サイズは、製品コストを勘案し、生産量見合いのサイズとすることが望ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明は、容器自体が発熱体となり、容器内の粉末を加熱するため、容器の外周は、断熱材の壁を設けるだけでよい。

【 0 0 1 7 】

次に前述したように、加熱時にカーボン粉末自身から金属不純物ガスが発生するので、これが容器内でトラップされることを避けるために、加熱時に発生する該不純物がるつぽから外へ出易いように図 1 の 1 0 に示したごとく穴を開けておく。

【 0 0 1 8 】

更に、通電中の昇温加熱時及びその後の冷却まで不活性ガスを流し続け、発生ガス、不純物を不活性ガスとともに追い出すことにより、従来法よりより高純度の材料を製造することができる。不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、ネオン等いずれのガスでもよいが、価格的にはアルゴンが好ましい。

【 0 0 1 9 】

炭素粉末の加熱処理は、黒鉛化での結晶性を上げるためには、2500℃以上での熱処理が必要である。ただし、あまり熱処理温度が高すぎると、容器自体の損耗が起き、また被加熱炭素粉末自体の黒鉛化効果も限界となるため、上限は3300℃である。

【 0 0 2 0 】

なお、これらるつぽ及び炭素粉末を真空にしガス置換を行う工程、不活性ガスを流しながら通電加熱を行う工程、通電停止後、冷却を行う工程等をすべて一つの断熱室内で行うことも出来る。その場合、容器は1つでも良いし、通電装置を数個置けば複数個同時に処理できる。更に、この容器を多数準備し、連続的に順次、容器の導入、容器の真空吸引、不活性ガス供給、通電、容器取出しを行う装置を設置し、大量生産を可能とすることも本発明の主旨である。

【実施例】

【 0 0 2 1 】

図 2 に本発明の装置の例を示し、説明する。図 2 は、連続熱処理装置の一例で、中央に通電加熱用のターミナル電極 1、1' を備えた連通した断熱室からなっ

ている。容器 2 に詰められた粉末 3 は、つぼの入口 a から順次真空、ガス置換室 b から炉室 c へ送られ、通電加熱ゾーン d、冷却ゾーン e を経て外気から閉鎖された冷却室 f を通り出口 g を通って排出されていく。

移動方法は、滑りやすくしたレール形状のスライド部を有する板、又はローラーコンベヤー等の床上をプッシャーあるいはコンベヤー等の搬送手段により、横、縦方向へ容器を移動させる。真空及びガス置換のための真空、ガス置換室 b の入口、出口にはシャッター 5、5' により外気を遮断できるようになっている。

【 0 0 2 2 】

ガス置換室 b 内に容器を入れる場合、出口シャッター 5' は閉じてある。容器は、入口シャッター 5 を開け押し入れられ、入口シャッター 5 が閉められた後、一旦室内を真空に引いた後、アルゴンガスを導入することによりガス置換される。

【 0 0 2 3 】

その後、ガス置換室 b の出口シャッターを開き、予めアルゴンガスが流されている加熱用の室 c へ入る。

連続して容器を多数加熱するため、加熱用の室 c は入り側である程度の温度が保たれているが、通電後の容器は冷却が必要であるため、冷却室は内壁がカーボン製の断熱材で覆われ、外壁が水冷ジャケット 6' で覆われている。

【 0 0 2 4 】

容器を通電するためのターミナル電極 1、1' を介して電流が流されるが、容器の移動時に邪魔にならないよう、片側のターミナル電極 1 は、例えば容器受入時に通電方向に移動できるようになっている。

容器が定位置に来た後、容器を挟み込むようにしてターミナル電極がセットされ、通電される。

なお、図には示されていないが、必要に応じてターミナル電極は複数個設置しても良い。

【 0 0 2 5 】

通電開始後、中心まで実質的に温度が均一になるまで一定時間保持し、所定の熱処理が終了するまで加熱する。

【 0 0 2 6 】

その後、ターミナル電極から、るつぼを外し冷却ゾーンへ移動し、断熱材と水冷ジャケットからなる冷却帯を通す。最終的には、アルゴンガスで満たされ、外壁が水冷ジャケットで冷却された排出室 f へ送られシャッター 7、7' の閉まった状態で一定時間冷却され、所定温度に冷却された後、シャッター 7' が開けられ、出口から外部に排出される。

【 0 0 2 7 】

容器排出後、室 f は再度シャッター 7' が閉められ、一旦真空に引かれた後、再度アルゴンガスが満たされ、次の容器を待つ。

【 0 0 2 8 】

次に、この装置を用い、本発明方法により黒鉛化を行った例を示す。

(実施例 1) 図 1 の概念図に示すような外径 2 0 0 c m、肉厚 2 0 m m、分割個数 6 個、分割された各容器部分が接する各面に炭素繊維シートを嵌めこんだ全体長さ 7 0 m m の円筒形の黒鉛るつぼ状の容器にねじ込みの黒鉛製蓋を付け、蓋には 2 0 m m 径の通気孔を 2 個開けた。

【 0 0 2 9 】

該るつぼへ、あらかじめ平均粒径 2 0 μ m に破碎分級した新日鉄化学製コークス粉を挿入し、蓋をした。このるつぼを真空室に入れ、真空ポンプにより、室を真空度で 2 0 m m H g 以下にした。真空バルブを閉じ、アルゴンガスを入れ、室内を常圧に戻した。その時点で、アルゴン雰囲気の加熱室へ移動し、るつぼ両端に電極をセットし、直流電源にて徐々に通電を行った。

【 0 0 3 0 】

約 2 h r 後、3 1 0 0 $^{\circ}$ C に達したことを確認し、そのまま 2 0 分保持した。その後、電流を切り、冷却し 4 0 0 $^{\circ}$ C になった時点で、装置から出し、大気中に放置し、るつぼ内の粉末を回収した。

【 0 0 3 1 】

得られた、粉末の黒鉛化度を計るため、結晶性を X 線回折法で分析したところ、 $C0 = 6.728 \text{ \AA}$ であり、アチソン炉でバッチ黒鉛化したものと同等であり、負極材用黒鉛として使用に耐えるものであった。また、不純物としての Fe

， N d 等は、 5 0 p p m 以下であった。

【 0 0 3 2 】

（比較例 1）実施例 1 と同様の材料、条件にて加熱処理を行った。ただし、るつぽは通気のための開口部を付けなかった。

（比較例 2）実施例 1 と同様の容器、材料、条件にて加熱処理を行った。ただし、加熱前に真空、アルゴンガス置換を行わず、加熱中もアルゴン雰囲気ではなかった。

上記の比較例 1、2 では、不純物としての F e， N d は、各々 1 5 0、4 2 0 p p m となり増加した。

（比較例 3）実施例 1 と同様の容器、材料、にて加熱処理を行った。加熱は、2 4 0 0 ℃に達した時点で、2 h r 保持後、実施例 1 と同様冷却、処理した。この粉末の結晶性を測定した結果、C O = 6 . 7 3 8 Å で黒鉛化がやや劣っていた。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、L i イオン電池用の炭素材料をあらかじめ粉体あるいは粒体にしたものを 2 5 0 0 ℃以上の高温で黒鉛化するにあたり、粉体あるいは粒体の容器を直接通電し加熱することにより、またその複数の容器の加熱を連続に処理できるように装置化することにより、比較的簡単な装置により、不純物の混入の無い該電池用として最適な黒鉛粉末を、効率良く多量に、また短時間に製造できる。

また、装置、容器の消耗が殆どないのでコスト的にも安価に製造が可能である。更に、本法は、ボロン等の黒鉛化触媒を混合した炭素粉末を黒鉛化するときには、短時間の黒鉛化処理のため焼結せず、しかも黒鉛化を効率的に達成でき、すぐれた方法であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に使用する容器の例の断面図である。

【図 2】

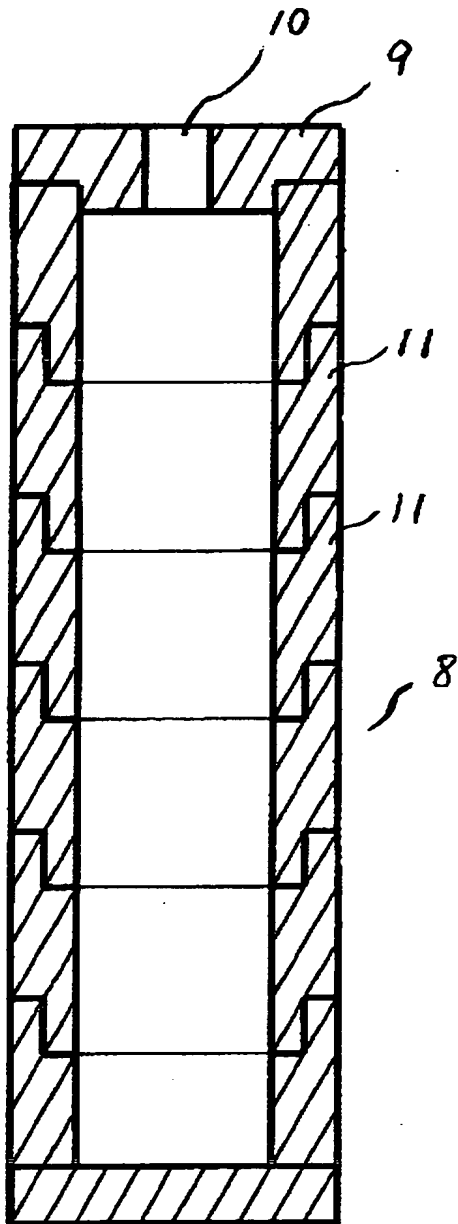
本発明の容器を連続に熱処理する装置の例である。

【符号の説明】

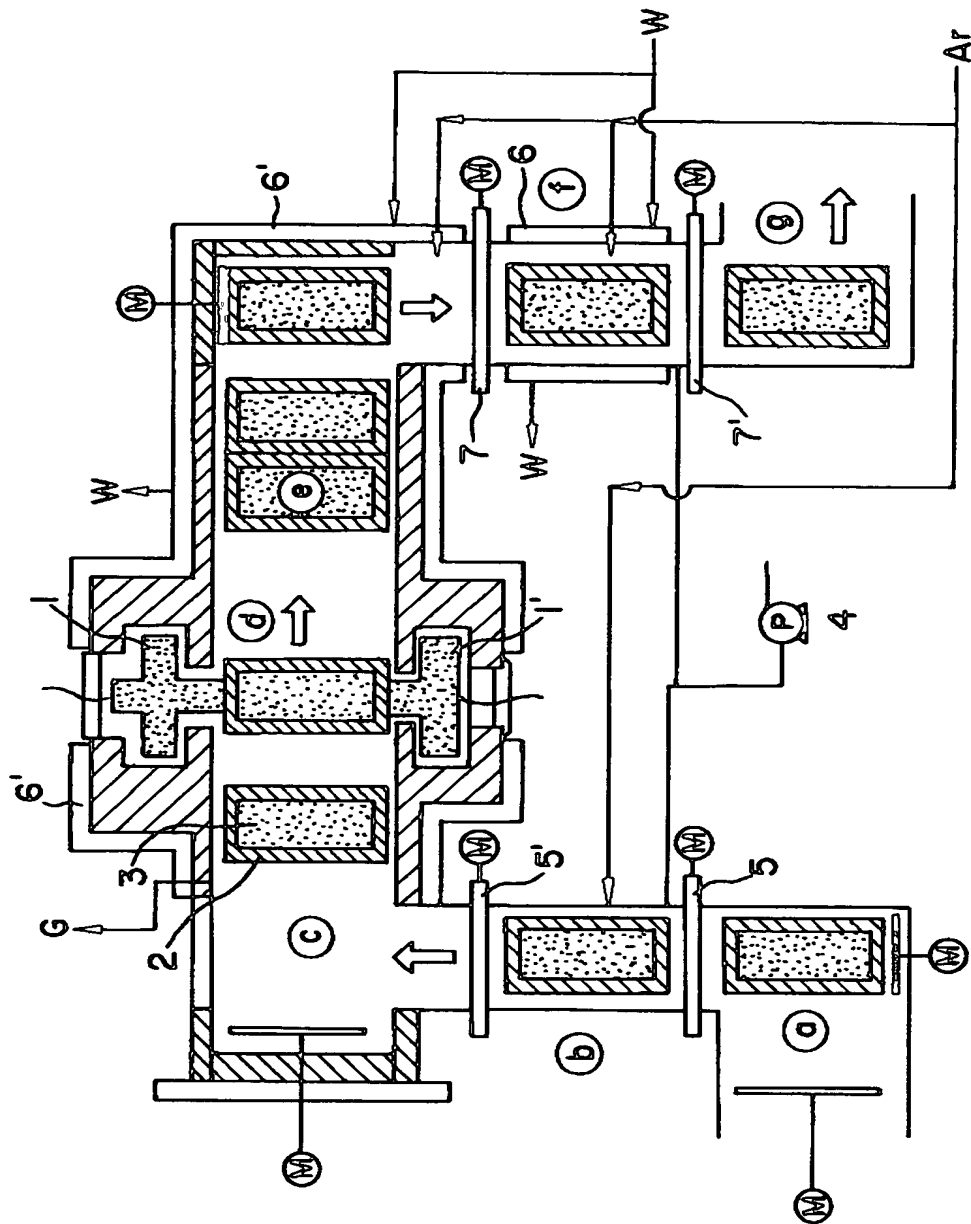
1、1 ‘	通電用電極
2	容器
3	被加熱物（炭素粉末）
4	真空ポンプ
5、5 ‘	遮断弁
6、6 ‘	冷却ジャケット
7、7 ‘	遮断弁
8	炭素容器
9	容器蓋
1 0	開口部
1 1	成型体（炭素）
a	るつぼ投入口
b	ガス置換室
c	炉室
d	通電加熱ゾーン
e	冷却ゾーン
f	ガス置換室
g	るつぼ出口

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】粉体の炭素材料を黒鉛化するにあたり、不純ガスの混入なく、生産性良く効率的に加熱することにより黒鉛粉体を製造する方法、装置。

【解決手段】炭素製容器に炭素粉末を充填し、容器自体に通電し加熱昇温する。また、加熱室内に、この容器を連続的に送入、加熱、取出しを行えるように装置化した。これによりリチウム２次電池用に好適な黒鉛炭素粉末が得られる。

【選択図】なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 8 8 9 4 8
受付番号	5 0 0 0 0 7 8 7 3 6 0
書類名	特許願
担当官	鈴木 ふさゑ 1 6 0 8
作成日	平成 1 2 年 6 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 6月23日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株 式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平



特 2 0 0 0 - 1 8 8 9 4 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名 昭和電工株式会社